



特 許 願

昭和50年9月30日

特許庁長官 齊 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称 **マアワ シ セイ ホウ**
抄合せ紙の製法
2. 発明者 **マナベ ハジメ** (氏名)
住 所 **東京都中央区京橋三丁目三番五**
氏 名 **マナベ ハジメ** (ほか 2 名)
5-10-304
3. 特許出願人 **マナベ ハジメ** (氏名)
住 所 **東京都中央区京橋三丁目三番五**
名 称 **ハマノ工業株式会社**
(氏名) **マナベ ハジメ**
代表者 **佐野 一郎**
4. 代理人 **T107**
住 所 **東京都港区赤坂1丁目9番15号**
日本自転車会館
氏 名 **3078 舟橋士 小田 島 平 吉**
電 話 **585-2256** (ほか 1 名)



明 願 書

1. 発明の名称

抄合せ紙の製法

2. 特許請求の範囲

紙力増強剤を含有する従紙匹を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオン性紙力増強剤含有従紙匹とカチオン性紙力増強剤含有従紙匹とを抄合せることとを特徴とする抄合せ紙の製法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はたとえは従紙匹の如き抄合せ紙の製法に関する。更に詳しくは、紙力増強剤を含有する従紙匹を抄合せて抄合せ紙を製造するに際し、アニオン性紙力増強剤含有従紙匹とカチオン性紙力増強剤含有従紙匹とを抄合せることにより、抄合せ紙を形成する単位紙層間の剝離強度が顯著に改

① 日本国特許庁

公開特許公報

- ①特開昭 52-42908
- ③公開日 昭52.(1977) 4. 4
- ②特願昭 50-117165
- ②出願日 昭40.(1974) 9. 30
- 審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

7152 35

⑤日本分類

39 C1

⑤ Int. Cl?

D01F 11/04

D01F 11/08

識別
記号

善された抄合せ紙を浸供できる抄合せ紙の製法に関する。

抄合せ紙は2層以上よりなる従紙匹を抄合せて製造される紙で、前述上その単位紙層間には剝離のからみ合いが不充分且つ不均一となりこの部分で割れやすいという欠点を有している。

この欠点は、例えば、抄合せ紙を印刷するとき、インキのチツクによつて単位紙層間の部分的な剝離状態を招来して、印刷面の不均一現象である“火ぶくれ”を生じたり、或は製紙加工のときにかり面ける際、機械によつて与ける剪断力により“はがれ”を生じて製品の強度を損うというような欠陥を生じるために、業界ではこの技術的課題の解決に大きな関心を持っているが、未だ充分満足し得る解決はなされていない。

上記技術的課題の解決のための従来提案は、抄合せに於いて、単位漉紙匹の抄合わせ面の片面もしくは両面に接着剤を施したのち抄合わせ、形成された抄合わせ紙を圧着、加熱乾燥して層間剝離強度を向上させようという技術的思想に基いている。斯かる接着剤としては、澱粉の糊化溶液、澱粉粉末の水性懸濁液、ポリビニルアルコールの水溶液もしくはその粉末の水性懸濁液、ポリアクリルアミド水溶液などのほか、たとえば、特開昭48-6004号には、酢酸ビニル、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、ブタジエン、クロロブレンなどの乳化重合もしくは懸濁重合方式による重合体もしくは共重合体のエマルジョンもしくはラテックスが、又、特開昭48-10305

号には、ポリアクリルアミドのカチオン変性物やエポキシ化ポリアミドポリアミンとアクリルアミドとのグラフト共重合体の如き水溶性熱硬化性カチオン系樹脂と澱粉との分散液が、更に又、特開昭48-10306号にはエポキシ化ポリアミドポリアミン又はポリアクリルアミドのホフマン分解物か、夫々、提案されている。

これら従来提案において共通するのは、上述の通り、単位漉紙匹の抄合わせ面の片面もしくは両面にこれら接着剤を施して抄合わせするという技術的思想である。更に、このような従来案においては、接着剤の賦与操作及び装置が煩雑な故に抄合せに於いてこれら接着剤が抄合せ面から単位漉紙匹内部へ吸引されて移行するのを防止しなければ充分な層間剝離強度の向上は望めないため、煩

雑且つ注意深い操作が要求される不利益もある。

本発明者等は抄合せ紙製造における層間剝離強度の改善について研究の結果、上記のような従来案の技術的思想とは全く異つて、アニオン性紙力増強剤含有漉紙匹とカチオン性紙力増強剤含有漉紙匹を抄合わせること、換言すれば、抄合わせ面においてイオンの異なる紙力増強剤が接触するように漉紙匹を抄合わせることによつて、容易な操作で、顯著に改善された層間剝離強度の向上が達成できることを発見した。

この優れた剝離強度向上の理由は明らかではないが、従来提案の技術思想とは全く異なり、抄合わせ時、抄合わせ界面において、イオンの異なる紙力増強剤が接触し、互いに作用し合つて、その場に於て、コロイド凝集体が主として界面

付近で形成されること、及びこのその場で形成されるコロイド粒子の適切なサイズ及びコロイド凝集体の界面紙匹間の抱き込み作用などが好都合に併起することが、主な原因となつているものと推測している。勿論、本発明はこのような機構推測によつて決定されるものではなく、後に示す比較例の結果と対比して容易に理解できるように、全く予断外の改善が達成される。

従つて、本発明の目的は改善された剝離強度を有する抄合せ紙の改善された製法を提供するにある。

本発明の上記目的及び更に多くの他の目的及び利点は、以下の記載から一層明らかとなるであろう。

本発明方法においては、抄合わされる漉紙匹の

原料は同質でも異質であつても差支えない。たとえば、段ボール製紙パルプからの産紙匹同様の如き同質原料からの産紙匹の組み合わせでもよいし、或は又、造クラフトパルプからの産紙匹と段ボール製紙パルプからの産紙匹との組み合わせや、アスベスト産紙匹と段ボール製紙パルプからの産紙匹との組み合わせ、等のように異質原料からの産紙匹の組み合わせでもよい。

産紙匹に紙力増強剤を含有せしめるのは、抄合わせ前の仕製の工程で行うことができる。好ましくは産紙匹形成中もしくは形成前の紙料スラリーに含有せしめるように添加するのが好ましい。産紙匹形成前の、例えばピーターもしくはチエスト内等のように、パルプ繊維が大量の水中に懸濁されている状態の適当な所で、紙力増強剤を添加し、

互に抄合わせるようにすることもできる。これらは、抄合される産紙匹の種類、厚み、抄合せ紙の使用目的、品質紙力増強剤の種類及び組み合わせなどにもよつて、適当に選択して行うことができる。

本発明方法で用いるアニオン性紙力増強剤及びカチオン性紙力増強剤として^{は、}公知の種々の紙力増強剤を選択利用できる。更に、アニオン性紙力増強剤含有産紙匹はイオンのアニオン性の紙力増強剤が主成分を占めるものであればよく、カチオン性その他の紙力増強剤の副成分を含有して差支えない。同様にカチオン性紙力増強剤含有産紙匹についても副成分のアニオン性その他の紙力増強剤の副成分を含有することができる。いづれにせよ、抄紙に際して界面において、イオンの異なる紙

力増強剤アルミニウムなどの定着剤で紙料に定着させる懸濁液がとくに好ましい。通じならば、抄合わせ直前に例えばスプレイなどの手段で抄合わせ界面に施すこともできる。

本発明方法においては、上記のようにして形成されたアニオン性紙力増強剤含有産紙匹とカチオン性紙力増強剤含有産紙匹とを抄合わせる。2層を超える多層を抄合わせる場合には、必ずしも、アニオン性紙力増強剤含有産紙匹をカチオン性紙力増強剤含有産紙匹とを交互に抄合わせる必要はなく、これらイオンの異なるタイプの紙力増強剤含有産紙匹の一方の複数層と他方の一層とを交互に抄合わせたり、両方の複数層を交互に抄合わせたりすることができる。更に又、最も耐層間剝離強度の要求される部位についての每一層ずつを交

互に抄合わせるようにすることもできる。これらは、抄合される産紙匹の種類、厚み、抄合せ紙の使用目的、品質紙力増強剤の種類及び組み合わせなどにもよつて、適当に選択して行うことができる。

本発明で利用するアニオン性紙力増強剤としては、組成構造中に、たとえばカルボキシル基やスルホン基のようなアニオン性の基もしくはそれらの塩を含有するアニオン性紙力増強剤をあげることができる。このようなアニオン性紙力増強剤の例としては、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタアクリルアミドの部分加水分解物、それ等のスルホメチル化物；アクリルアミド、メチルメタアクリルアミド、ジアセトンアクリルアミド等のアクリルアミド系モノマーと、アクリル酸、メチルメタアクリル酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の直鎖性不飽和酸の単一又はそれ等の混合モノマーとの共重合体類；およびアクリルアミド系モノ

マーとアクリルニトリル、メタアクリルニトリル、アクリル酸エステル類と前記重合性不飽和酸より成る共重合体類などをあけることかできる。これらの中で、とくに好ましいアニオン性紙力増強剤としては、ポリアクリルアミド部分加水物（＝ポリアクリルアミド-アクリル酸塩共重合体）およびポリアクリルアミド-アクリル酸塩-アクリルニトリル共重合体を、カチオン性紙力増強剤としては、組成中に、たとえばアミノ基、イミノ基、4級アミノ基などの如きカチオン性の基を含有するカチオン性紙力増強剤をあけることができる。このようなカチオン性紙力増強剤の例としては、カチオン性尿素-ホルマリン系樹脂、ポリアミドポリアミン4級化変性樹脂、ポリアクリルアミド・ビニルアミン共重合体4級化変性樹脂、

ポリアクリルアミドもしくはこれを主成分とする共重合体のマンニツヒ変性樹脂及びこれら共重合体のホフマン分解物、ポリエチレンイミン、カチオン化澱粉などをあけることかできる。これらの中で、とくに好ましいカチオン性紙力増強剤としては、ポリアクリルアミド又はポリアクリルアミド-アクリル酸-アクリルニトリル共重合体のマンニツヒ変性体およびポリアクリルアミド、ビニルアミン共重合体4級化変性体、ポリアミドポリアミン4級化体を手けることが出来る。

本発明方法の実施に際して、上記例示の如きアニオン性紙力増強剤を抄合せるべき紙匹に含有せしめる場合に、硫酸アルミニウムの如き定着剤を用いて、これら紙力増強剤を定着させるが、この定着剤の量は、 pH 4～6程度の条件を満足す

る量で用いるのがよく、 pH 5～6程度がとくに好ましい。アニオン性紙力増強剤を含有せしめる量は適当に変更でき、たとえば、パルプ総乾重量に基づいて、紙力増強剤約0.2～約2%程度（固形分として）、一層好ましくは約0.3～約0.6程度である。又、上記例示の如きカチオン性紙力増強剤を抄合せるべき紙匹に含有せしめる場合には定着剤を利用する必要はない。勿論、用いても差支えない。たとえば、カチオン化率の小さい紙力増強剤を用いる場合、一例をあげると、ポリアクリルアミドのマンニツヒ変性体を用いる場合、アミド基に対する変性率が10モル%以下のように可及的カチオン化率が小さい変性樹脂の際には、例えば pH 約5～6程度となる量で硫酸アルミニウムの如き定着剤を利用することが好ましい。カ

チオン性紙力増強剤を含有せしめる量については、上記アニオン性紙力増強剤に關してのべたと同様な量を内示できる。

尚、抄合せるべきアニオン性紙力増強剤含有紙匹とカチオン性紙力増強剤含有紙匹とが、夫々、含有する紙力増強剤の量割合は適当に変更できるが、好ましくは2:8～8:2（パルプの乾重量に基づいた紙力増強剤の固形分としての含有割合）、一層好ましくは4:6～6:4程度である。

次に、実施例により、本発明方法実施の例を示す。尚、以下の実施例に用いた紙力増強剤は下表1の通りである。

表 1

I アニオン性紙力増強剤

順	記 号	名 称
1	$P-AAM-AAc-Na$	ポリアクリルアミド-アクリル酸塩 (=ポリアクリルアミド加水物)
2	$P-AAM-AAc$	ポリアクリルアミド-アクリル酸共重合体
3	$P-AAM-AN-AAc-Na$	ポリアクリルアミド-アクリルニトリル-アクリル酸塩共重合体
4	$P-AAM-MMA-MMAcNa$	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸エステル-メチルメタアクリル酸塩共重合体
5	$P-AAM-MMAc$	ポリアクリルアミド-メチルメタアクリル酸共重合体
6	$P-AAM-MaNa$	ポリアクリルアミド-マレイン酸塩共重合体
7	$Sl-COOH$	緩 化 酸 粉

II カチオン性紙力増強剤

順	記 号	名 称
1	$P-AAM-ManB$	ポリアクリルアミド-マンニツヒベース共重合体
2	$P-AAM-AN-AAcNa-ManB$	ポリアクリルアミド-アクリロニトリル-アクリル酸塩マンニツヒベース共重合体
3	$P-AAM-HoffB$	ポリアクリルアミド・ホフマンベース共重合体
4	$P-AAM-VAMN-4$	ポリアクリルアミド・ヴィニルアミン 4 級塩共重合体
5	$P-AM-D-PAMN-4$	ポリアミド・ポリアミン 4 級塩共重合体
6	$P-ETIMN$	ポリエチレンイミン
7	$C-urea$	カチオン化尿素樹脂

実施例1~16及び比較例1~6

カナジアンスタンダードフリーネス370の脱ボール紙パルプの3%スラリーを一定量カップにとりこの中に含有されるパルプ絶乾量に対して0.5%の固形分に相当するアニオン性紙力剤ポリマーを添加し、次いで硫酸アルミニウムを用いてpH5.5にして定着した。所定硫酸アルミニウムは $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ としてパルプあたり0.75%であった。

同様にして0.5%の固形分に相当する各カチオン性紙力増強剤を添加したものを準備しスラリーpHを硫酸アルミニウムで5.5にした。

別にカチオン性紙力剤のみで硫酸アルミニウムを加えないものと硫酸アルミニウムのみで紙力増強剤を添加していない対照（ブランク）を準備し

た。

これ等のスラリーを半抄きタツビマシンで抄紙し試験紙を調整した。その際始めアニオン性紙力増強剤を加えたものを通常の通り抄紙したあとこれをのけておきカチオン性紙力増強剤を加えたものを抄紙した時（即ち相互には逆紙匹である）、之を重ねて上下に各枚の口紙をのけて金属プレートにはさみ、6kg/cm²で5分プレスして押水したのち105℃で4分間熱乾ドライヤーで乾燥した。抄合せ前の各層紙は米坪量を60g/m²に設定した。

この抄合せ試験紙を一昼夜20℃60%RHの中に放置して調整したのちJISの品質規格にもとづき層間剝離強度を測定した。

アニオン性、およびカチオン性紙力剤の組合

せ及び測定結果を下表2、3に示す。

いずれも本発明にもとづく場合顕著な剝離強度を示すことがわかる。

表 2

系	組 合 せ		米坪 η / m^2	斜断強度 η / cm	効 果 比
	1層	2層			
対 照 例	ブ ラ ン ク		117	6.1	100
比 較 例 1	I - 1	I - 1	118	8.3	136
" 2	I - 3	I - 3	118	8.9	146
" 3	II - 1	II - 1	117	15.9	261
" 4	II - 4	II - 4	115	16.1	264
実 施 例 1	I - 3	II - 1	116	21.5	358
" 2	"	2	116	24.4	400
" 3	"	3	115	28.5	468
" 4	"	4	115	22.3	366
" 5	"	5	117	25.1	412
" 6	"	6	116	20.7	340
" 7	"	7	117	19.0	310
比 較 例 8	I - 3	II - 2	118	22.6	380
比 較 例 9	"	II - 4	118	21.4	350

※ カチオン性紙力増強剤含有濃度の調整に際して、
定着剤（硫酸アルミニウム）を使用せず。

表 3

系	組 合 せ		米坪 η / m^2	斜断強度 η / cm	効 果 比
	1層	2層			
対 照 例	ブ ラ ン ク		139	6.6	100
比 較 例 5	I - 3	I - 3	137	9.6	141
比 較 例 6	II - 3	II - 3	137	13.9	204
実 施 例 10	I - 1	II - 3	138	27.9	410
" 11	2	"	141	25.2	370
" 12	3	"	140	33.3	490
" 13	4	"	138	23.2	341
" 14	5	"	137	24.5	360
" 15	6	"	137	24.8	365
" 16	7	"	138	20.4	300

次に抄合わせる紙の種類をかえて実施例1と同様の試験を行った結果を下表4に示す。

表 4

対 照 例 実施例	抄 合 せ の 組 合 せ		紙力増強剤組合せ		耐離強度 η/cm	効 果 比 (ブランクを100として)
	1 層	2 層	1 層	2 層		
対 照 例 実施例 17	炭ボール放電パルプ	炭ボール放電パルプ	ブランク		8.0	100
	"	"	I-3 × II-3		32.8	410
対 照 例 実施例 18	晒クラフトパルプ	炭ボール放電パルプ	ブランク		7.2	100
	"	"	I-3 × II-3		23.0	320
対 照 例 実施例 19	未造クラフトパルプ	炭ボール放電パルプ	ブランク		7.8	100
	"	"	I-3 × II-3		23.8	305
対 照 例 実施例 20	晒クラフトパルプ	中圧硫酸ソーダパルプ	ブランク		6.5	100
	"	"	I-3 × II-3		23.4	360
対 照 例 実施例 21	炭ボール放電パルプ ^{※-1}	(炭ボール放電パルプ+新聞放電パルプ)	ブランク		7.4	100
	"	"	I-3 × II-1		※-2 - (20.0)	※-2 - (270)
対 照 例 実施例 22	晒クラフトパルプ ^{※-1}	(晒クラフトパルプ+炭ボール放電パルプ)	ブランク		6.8	100
	"	"	I-3 × II-1		※-2 - (17.3)	※-2 - (255)
対 照 例 実施例 23	アスベスト	炭ボール放電パルプ	ブランク		6.5	100
	"	"	I-3 × II-3		14.6	224

※-1

炭ボール放電パルプと新聞放電パルプを
1:1で混合調整したパルプ。

※-2 - () は、その数値に達したときに、紙層内剝離を生じて、

抄合せ部は剝離を生じなかつたことを示す。従つて、紙層間
剝離の測定は発給出来なかつた。

手 続 補 正 書

昭和50年11月6日

特許庁長官 片 岡 英 雄 殿

5. 添付書類の目録

1. 明 細 書 1 通
 2. 委任状及び特許出願書 各1通
 3. 明細書及びその訳文 各1通
 4. 特許出願書及びその訳文 各1通

6. 前記以外の発明者、特許出願人または代理人

- (1) 発 明 者 カンナカ ホリヤリ
 住 所 東京都港区赤坂 8丁目3番4号
 氏 名 カンナカ ホリヤリ
 (氏名)
 代表者
 国 籍
- ウラワ オオアササカ
 住 所 埼玉県浦和市大字 栄和 63番2号1-503
 氏 名 ウラワ オオアササカ
 (氏名)
 代表者
 国 籍

(2) 特 許 出 願 人

住 所
 名 称
 (氏名)
 代表者
 国 籍

(3) 代 理 人

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日本自転車会館
 氏 名 (6314) 弁理士 深 田 秀 夫

3) 1. 事件の表示

昭和50年特許出願第117165号

2. 発 明 の 名 称

抄合せ紙の製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人
 住 所 東京都中央区京橋三丁目3番地

名 称 ハマノ工業株式会社
 (氏名)

4. 代 理 人 千 107

住 所 東京都港区赤坂1丁目9番15号
 日本自転車会館

氏 名 (6078) 弁理士 小 田 島 平

住 所 同上

氏 名 (6314) 弁理士 深 田 秀 夫

5. 補正命令の日付

昭和50年11月6日(補正日)

6. 補 正 の 対 象

明細書の「発明の利便な説明」の項

7. 補 正 の 内 容

1) 明細書第12頁3行目に、「ポリエチレン
 イミン」とある前に、

「アクリルアミド-ジアリルアミン共重合

体及びその四級化物、」

と加入する。

2) 明細書第18頁7行目に、「各枚の」とあ
 るを、

「各2枚の」

と訂正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.